

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЦИРКОНА: ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

Щапова Ю.В.^{1,2}, Вотяков С.Л.^{1,2}, Замятин Д.А.^{1,2}, Вайнштейн И.А.², Чайкин Д.В.²

¹Институт геологии и геохимии имени акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург

²Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, shchapova@igg.uran.ru

В последние годы в связи с развитием аналитической техники, повышением локальности и чувствительности оборудования открываются новые возможности в анализе локальных особенностей структуры и состава циркона на основе данных оптической спектроскопии.

Цель работы - исследование спектров рамановского рассеяния (РР) и люминесценции при фото- и лазерном возбуждении (ЛЛ и ФЛ) кристаллических и метамиктных цирконов; анализ температурных эффектов и влияния вариаций состава и степени разупорядочения структуры.

Оборудование: рамановский спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution (лазерные линии 488, 514, 633 нм); оптический спектрометр LS 55 для исследования спектров возбуждения и люминесценции при 300 К (возбуждение ксеноновой лампой через монохроматор; регистрация через монохроматор на ФЭУ R928); установка для исследования спектров люминесценции при возбуждении лазерной линией 263 нм и температуре 6.5-320 К (гелиевый криостат CCS-100/204N; лазер DTL-389QT; регистрация через спектрограф Andor Shamrock SR-303i на ПЗС-детекторе Andor Newton EMCCD DU970P).

Образцы: серия цирконов из ряда геологических объектов - карбонатитов, Австралия (Mud Tank); россыпей, район Ратнапура, Шри Ланка (GZ1-GZ6); пегматитов, Шарташский и Адуйский массивы, Урал (пробы Zgc-67 и Ad1); метаморфитов, Талдыкский блок, Мугоджары (K1098). Пробы Mud Tank и GZ1-GZ6 образуют серию крупных, однородных кристаллов, имеющих различную степень радиационного повреждения - от низкой (цирконы Mud Tank в исходном состоянии и после отжига при 923 К) до средней и высокой (GZ1-GZ6); радиационная α -доза D_α , оцененная по содержанию радиоактивных элементов и возрасту, составляет для данной серии проб $0.02 \div 5.07 \cdot 10^{18}$ а-расп/г.

Результаты

Спектры РР и люминесценции: влияние структурного разупорядочения. В спектрах РР циркона $ZrSiO_4$ (тетрагональный кристалл, пространственная

группа $I4_1/amd$, $Z=4$), реализуется 12 колебательных мод $\Gamma=A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$. Экспериментально в спектре РР высококристаллического, низкопримесного циркона Mud Tank зарегистрировано 10 из 12 известных линий. В этом цирконе параметры линий РР, в том числе ширина и положение наиболее структурно-чувствительной моды B_{1g} в области 1008 см^{-1} (валентные асимметричные колебания кремнекислородных тетраэдров $\nu_3(\text{SiO}_4)$), близки к таковым в высококристаллических цирконах. Для циркона GZ1-GZ6 ширина и положение моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$, B_{1g} закономерно изменяется от образца к образцу с ростом степени радиационной деструкции, что согласуется с [Nasdala et al., 2004]. Спектры РР циркона K1098 характерны для метамиктных разностей с ярко выраженной пространственной неоднородностью: ширина (положение) линии ν_3 варьирует от $18\text{-}33 \text{ см}^{-1}$ ($1000\text{-}998$) в центральной части (ядре) до $5\text{-}10 \text{ см}^{-1}$ ($1008\text{-}1002$) в оболочке зерен. Картирование по значению ширины и положения линии ν_3 позволяет визуализировать внутреннюю текстуру зерен. Сдвиг максимума мод РР может быть обусловлен радиационным расширением решетки циркона, образованием твердых растворов, локальными напряжениями; уширение линий - влиянием радиационного и химического беспорядка (наличием радиационных и примесных дефектов, малым размером кристаллитов в радиационно-поврежденной аморфно-кристаллической структуре циркона, распределением кристаллитов по размеру и др.). На основе полученных данных в рамках модели [Vaczi, Nasdala, 2016] выполнены оценки размеров кристаллитов в образцах GZ1-GZ6.

Спектры свечения и возбуждения люминесценции циркона получены в режиме их селективного оптического возбуждения при фиксированной температуре наблюдения 300 К, а также в режиме ее варьирования в области 6.5-320 К при фиксированной длине волны возбуждения. Проанализирована зависимость характерной желтой люминесценции (центр свечения С) от накопленной дозы; оценена пороговая степень повреждения, выше которой данные центры не проявляются; исследованы температурные эффекты.

Данные по люминесценции образцов Mud Tank и GZ1-GZ6 систематизированы в виде атласа спектров циркона с закономерно изменяющейся степенью радиационного повреждения структуры. В спектрах выделены широкие полосы D, C, B_1 и B. Установлено, что вариации степени авторыадационного повреждения образцов приводят к существенному изменению спектров, в частности, с ростом накопленной дозы $D_a^{\text{эф}}$ при возбуждении в полосу поглощения центров C фиксируется снижение общей интенсивности и «степени селективности» возбуждения с появлением в спектре свечения дополнительных полос. В спектре возбуждения центров C и B_1 в радиационно-поврежденных цирконах обнаружены дополнительные полосы возбуждения, в частности, с максимумом при 3.9 эВ. На основе сопоставления спектров возбуждения ФЛ высказано предположение об изменении механизма возбуждения желто-оранжевой люминесценции при переходе от кристаллических и слабо-поврежденных к сильно поврежденным образцам. Установлен рост энергии квантов света в полосе C и ее уширение с ростом энергии возбуждения, интерпретированный как проявление энергетического распределения (неэквивалентности) центров в радиационно-разупорядоченной структуре. Показано, что селективное возбуждение с максимумом 3.9 эВ приводит к свечению разновидности центров B_1 , отличающихся, вероятно, пониженной термостабильностью.

Показано наличие в спектрах люминесценции всех изученных цирконов при возбуждении лазерными линиями 473 и 488 нм широкой полосы в желтой области (центр свечения C, согласно [Краснобаев, Вотьяков, Крохалев, 1983]), обусловленной собственными дефектами радиационной природы, и большое число узких линий, связанных с ионами РЗЭ: Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$), Sm^{3+} ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$), Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), Sm^{3+} ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$), Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$), Tm^{3+} ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$), Sm^{3+} ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$), Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$), Tm^{3+} ($^1G_4 \rightarrow ^3H_5$), Nd^{3+} ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$). Установлено, что положение и ширина линий тонкой структуры ионов РЗЭ (в особенности, доминирующего в спектре иона Dy^{3+}) значимо варьируют по пробам; с ростом степени радиационного повреждения структуры наблюдается уширение, сдвиг и уменьшение интенсивности линий. Картирование зерен по уширению и сдвигу линий ЛЛ Dy^{3+} , отражающими изменения ближайшего окружения этих катионов в структуре, дают дополнительную информацию о текстуре гетерогенных радиационно-поврежденных зерен.

В спектрах РР и ЛЛ высокоуранового циркона Ad1 обнаружен ряд особенностей [Zamyatin et al.,

2017]: сильное уширение линии ν_3 , характерное для циркона с высокой степенью повреждения (практически аморфной структурой); наличие сигнала в водной области 3550 см^{-1} , связанного, по данным изохронного отжига, с молекулярной водой и (или) наличием гидратов Si и Zr; наличие дополнительной линии $760\text{--}810\text{ см}^{-1}$ с шириной $40\text{--}80\text{ см}^{-1}$, нетипичной для циркона и продуктов его разложения. На основании сопоставления со спектрами РР минерала торбернита, содержащего уранильные UO_2^{2+} -группировки, предположена связь линии с симметричными валентными колебаниями группировки $\nu_1(UO_2)^{2+}$. Предположение об образовании молекулярной группировки UO_2^{2+} подтверждено данными ЛЛ - наличием характерных для UO_2^{2+} -группировки полос свечения с максимумами $16660, 17460, 18280, 19030, 19830\text{ см}^{-1}$. Картирование фрагмента циркона Ad1 массива по значению ширины и положения линии РР $\nu_1(UO_2)^{2+}$ позволило охарактеризовать его внутреннюю текстуру.

Температурные эффекты РР и ЛЛ. Проанализированы зависимости положения и ширины основных линий в спектрах РР цирконов от температуры в области $100\text{--}473\text{ К}$; выявлены особенности поведения мод различной природы и симметрии; рассчитаны модовые параметры Грюнайзена; обсуждаются зависимости динамических свойств от накопленной радиационной дозы. Показано, что форма, интенсивность, ширина и положение полос люминесценции при лазерном возбуждении зависят от температуры: с ее ростом в диапазоне $6.5\text{--}320\text{ К}$ максимумы центров C и D монотонно смещаются в область высоких энергий; при этом положения максимума полосы B_1 изменяется немонотонно; во всем диапазоне температур свечение центров B_1 , C и D в образце Mud Tank более высокоэнергетическое, чем в GZ1. Температурная зависимость интегральной интенсивности полосы B_1 близка к классической моттовской, тогда как для полосы C установлен низкотемпературный этап «разгорания» яркости; на основании полученных данных выполнены оценки энергии активации тушения люминесценции в полосах C и B_1 для образцов различной степени радиационной деструкции. Установлено, что контуры спектра люминесценции при лазерном возбуждении имеют ряд «провалов» ($649.2, 586.2\text{--}586.4, 686.0\text{--}687.5, 616.0, 477.3, 428.3\text{ нм}$), которые совпадают по положению с линиями поглощения примесного изоморфного U^{4+} в цирконе; провалы интерпретированы как связанные с реабсорбцией люминесцентного свечения центрами поглощения - ионами U^{4+} ; этот вывод подтвержден линейной за-

висимостью интегральной интенсивности провалов от концентрации U. Форма линий реабсорбции зависит от температуры регистрации спектра и степени радиационного повреждения циркона, что отражает изменение характеристик оптических переходов и может быть использовано для анализа состояния примесного U в структуре циркона.

Обсуждаются физические механизмы излучательных и колебательных процессов в структурно-несовершенных цирконах и теоретические модели процессов.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке РФФ, соглашение №16-17-10283 от 24.05.2016.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.
2. Nasdala L., Reiners P.W., Garver J.I., Kennedy A.K., Stern R.A., Balan E., Wirth R. Incomplete retention of radiation damage in zircon from Sri Lanka // Am.Mineral. 2004, 89, 219–231.
3. Vaczi T., Nasdala L. Electron-beam-induced annealing of natural zircon: a Raman spectroscopic study// Physics and Chemistry of Minerals. 2017, 44, 6, 389–401.
4. Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Nasdala L., Lenz C. Alteration and chemical U-Th-total Pb dating of heterogeneous high-uranium zircon from a pegmatite from the Aduiskii massif, middle Urals, Russia // Miner. Petrol. 2017, 111, 475–497.